

530,569

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



Rec'd PCT/PTO 07 APR 2005



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. April 2004 (22.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/033584 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09K 19/38

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010775

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. September 2003 (26.09.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 46 774.9 7. Oktober 2002 (07.10.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter
Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HECKMEIER,
Michael [DE/DE]; Gutenbergstrasse 7, 69502 Hemsbach
(DE). KLASSEN-MEMMER, Melanie [DE/DE]; Haupt-
strasse 31 A, 67259 Heuchelheim (DE). SCHULER,
Brigitte [DE/DE]; Blumenstrasse 13, 63808 Haibach
(DE).

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Isenbruck, Bösl,
Hörschler, Wichmann, Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12,
68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: LIQUID CRYSTALLINE MEDIA CONTAINING POLYMERS

(54) Bezeichnung: FLÜSSIGKRISTALLINE MEDIEN ENTHALTEND POLYMERE

(57) Abstract: The invention relates to liquid crystalline media containing a) at least one liquid crystalline compound, and b) poly-
mers consisting of at least one polymerisable compound of general formula (I): $P^1-Sp^1-X^1-A^1-(Z^1-A^2)_n-R$

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind flüssigkristallines Medium enthaltend a) ein oder mehrere flüssigkristal-
line Verbindungen und b) Polymere, aufgebaut aus einer oder mehreren polymerisierbaren Verbindungen der allgemeinen Formel
(I): $P^1-Sp^1-X^1-A^1-(Z^1-A^2)_n-R$

WO 2004/033584 A1

Flüssigkristalline Medien enthaltend Polymere

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Flüssigkristallmedien, insbesondere mit kleiner Doppelbrechung, zur Verwendung in Flüssigkristallanzeigesystemen (Displays). Diese Flüssigkristallanzeigesysteme sind unter anderem Bildschirme von Fernsehgeräten, Computern, wie z.B. "Notebook"-Computern oder "Desktop"-Computern, Schaltzentralen und von anderen Geräten, z.B. Glücksspielgeräten, elektrooptische Anzeigen, wie
10 Anzeigen von Uhren, Taschenrechnern, elektronischen (Taschen)-Spielen, tragbaren Datenspeichern, wie PDAs (personal digital assistants) oder von Mobiltelefonen.

15 Die typischerweise in solchen Flüssigkristalldisplays verwendeten Flüssigkristallschaltelemente sind die bekannten TN (twisted nematic) Schaltelemente, z.B. nach Schadt, M. und Helfrich, W. Appl. Phys. Lett. 18, S. 127 ff. (1974) und insbesondere in ihrer speziellen Form mit kleiner optischer Verzögerung $d \cdot \Delta n$ im Bereich von 150 nm bis 600 nm gemäß
20 DE 30 22 818, STN (super twisted nematic) Schaltelemente wie z.B. nach GB 2 123 163, DE 34 31 871, DE 36 08 911 und EP 0 260 450, IPS (in-plane switching) Schaltelemente, wie z.B. in DE 40 00 451 und EP 0 588 568 beschrieben, und VAN (vertically aligned nematic) Schaltelemente, wie beschrieben in Tanaka, Y. et al., K. SID 99 Digest S. 206 ff (1999), Koma et al., International Display Workshop (IDW) '97 S. 789 ff (1997) und
25 Kim et al., Asia Display 98, S. 383 ff, (1998).

Bei diesen bisher bekannten und bereits größtenteils kommerziell verfügbaren Flüssigkristalldarstellungseinrichtungen ist das optische Erscheinungsbild zumindest für anspruchsvolle Anwendungen nicht ausreichend.
30 Insbesondere der Kontrast, speziell bei farbigen Darstellungen, die Helligkeit, die Farbsättigung und die Blickwinkelabhängigkeit dieser Größen sind deutlich verbesserungsfähig. Weitere Nachteile der Flüssigkristalldarstellungseinrichtungen sind oft ihre mangelnde räumliche Auflösung und unzureichenden Schaltzeiten, insbesondere bei STN-Schaltelementen, aber
35 auch bei TN-Schaltelementen oder IPS (in-plane switching)- und VAN (vertically aligned nematic)-Schaltelementen, bei den letzteren insbesondere

wenn diese zur Wiedergabe von Video verwendet werden sollen, wie etwa bei Multimediaanwendungen auf Computerbildschirmen oder bei Fernsehern. Hierzu insbesondere, aber bereits für die Anzeige schneller Cursorbewegungen, sind kleine Schaltzeiten, bevorzugt von weniger als 32 ms, besonders bevorzugt von weniger als 16 ms, erwünscht.

Die Anforderungen an die Blickwinkelabhängigkeit des Kontrasts hängen stark von der Anwendung der Darstellungseinrichtungen ab. So ist beispielsweise bei Fernsehbildschirmen und Computermonitoren der horizontale Blickwinkelbereich am wichtigsten, wohingegen bei anderen Anwendungen zentrosymmetrische Blickwinkelverteilungen erwünscht sind. Im Allgemeinen ist zu bemerken, dass für die praktische Akzeptanz einer Anzeige nicht in erster Linie ihr Kontrast, bzw. ihr maximales Kontrastverhältnis maßgebend ist, sondern, dass es vielmehr oft auf die Blickwinkelabhängigkeit des Kontrastes ankommt. Jedoch sind diese Eigenschaften je nach Anwendung verschieden zu gewichten.

TN-Schaltelemente mit $d \cdot \Delta n$ im Bereich von $0,2 \mu\text{m}$ bis $0,6 \mu\text{m}$, wie in DE 30 22 818 beschrieben, haben in der Regel sehr gute Farbsättigung und Farbtiefe, jedoch einen unzureichenden Blickwinkelbereich für anspruchsvolle Anwendungen wie z.B. Computermonitore für "Desktop"-Computer.

In WO 01/07962 sind Flüssigkristallschaltelemente beschrieben, umfassend mindestens einen Polarisator und eine Flüssigkristallschicht, die eine Ausgangsorientierung aufweist, bei der die Flüssigkristallmoleküle im Wesentlichen parallel zu den Substraten und im Wesentlichen parallel zueinander orientiert sind, in welcher die Umorientierung der Flüssigkristalle aus ihrer im Wesentlichen zu den Substraten parallelen Ausgangsorientierung durch ein entsprechendes elektrisches Feld hervorgerufen wird, welches im Fall von Flüssigkristallmaterialien mit negativer dielektrischer Anisotropie im Wesentlichen parallel zu den Substraten orientiert ist und im Fall von Flüssigkristallmaterialien mit positiver dielektrischer Anisotropie im Wesentlichen senkrecht zu den Substraten orientiert ist, wobei die Flüssigkristallschicht eine extrem niedrige optische Verzögerung $d \cdot \Delta n$ im Bereich von $0,06 \mu\text{m}$ bis $0,43 \mu\text{m}$ aufweist und das Flüssigkristallschaltelement

ment bevorzugt zusätzlich zur Flüssigkristallschicht eine weitere doppelbrechende Schicht, bevorzugt eine $\lambda/4$ -Schicht oder zwei $\lambda/4$ -Schichten oder eine $\lambda/2$ -Schicht enthält, sowie Flüssigkristalleinzeigesysteme enthalten derartige Flüssigkristallschaltelemente.

5

Die in WO 01/07962 beschriebenen Flüssigkristallschaltelemente weisen die Nachteile der bekannten Schaltelemente nicht oder zumindest in deutlich vermindertem Umfang auf. Sie sind durch einen sehr guten Kontrast bei gleichzeitiger ausgezeichneter Blickwinkelabhängigkeit des Kontrasts gekennzeichnet. Sie erlauben die Darstellung sowohl von Graustufen als auch von Halbtönen über einen breiten Bereich von Beobachtungswinkeln.

10

Allerdings sind die Schaltzeiten dieser Flüssigkristallschaltelemente noch verbesserungsbedürftig.

15

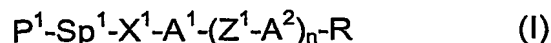
Aufgabe der Erfindung ist es, geeignete flüssigkristalline Medien bereitzustellen, die Flüssigkristallschaltelemente mit deutlich verringerten Schaltzeiten ergeben.

20

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Medium, enthaltend

- a) ein oder mehrere flüssigkristalline Verbindungen und
- b) Polymere, aufgebaut aus einer oder mehreren polymerisierbaren Verbindungen der allgemeinen Formel I

25



worin bedeuten:

30

R

H, F, Cl, CN, SCN, SF₅H, NO₂, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, wobei auch ein oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -CH=CH-, -CO-, -OCO-, -COO-, -O-COO-, -S-CO-, -CO-S-, -CH=CH- oder -C≡C- so ersetzt sein können, dass O- und/oder S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, oder -X²-Sp²-P²,

35

| | | |
|----|-------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 5 | P und P ² | jeweils unabhängig voneinander eine polymerisierbare Gruppe, vorzugsweise -O(CO)-(CH ₂) _o -CH=CH ₂ , -O(CO)-CH=CH-(CH ₂) _p -H, -CH=CH-(CH ₂) _q -H, -O(CO)-C(CH ₃)=CH-(CH ₂) _r -H mit o, p, q, r = 0 - 8, |
| 10 | Sp ¹ und Sp ² | jeweils unabhängig voneinander eine Abstandshaltergruppe, vorzugsweise -(CH ₂) _m - mit m = 1 - 8, oder eine Einfachbindung, |
| 15 | X ¹ und X ² | jeweils unabhängig voneinander -O-, -S-, -OCH ₂ -, -CH ₂ O-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O, -CO-NR ⁰ -, -NR ⁰ -CO-, -OCH ₂ -, -CH ₂ O-, -SCH ₂ -, -CH ₂ S-, -CH=CH-COO-, -OOC-CH=CH- oder eine Einfachbindung, |
| 20 | A ¹ und A ² | jeweils unabhängig voneinander 1,4-Phenylen, worin auch eine oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexylen, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH ₂ -Gruppen durch O und/oder S ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexenylen, 1,4-Bicyclo-(2,2,2)-octylen, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl, 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl oder Indan-2,5-diyl, wobei alle diese Gruppen unsubstituiert oder durch L ein- oder mehrfach substituiert sein können, |
| 30 | L | F, Cl, CN oder Alkyl, Alkoxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl oder Alkylcarbonyloxy mit 1 bis 7 C-Atomen, worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F oder Cl ersetzt sein können, |
| 35 | Z ¹ | -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -O-COO-, -OCH ₂ -, -CH ₂ O-, -SCH ₂ -, -CH ₂ S-, -CF ₂ O-, -OCF ₂ -, -CF ₂ -S-, |

-SCF₂-, -CH₂CH₂-, -CF₂CH₂-, -CH₂-CF₂-, -CF₂-CF₂-,
 -CH=CH-, -CF=CF-, -C≡C-, -CH=CH-COO-,
 -OCO-CH=CH-, -CR⁰R⁰⁰- oder eine Einfachbindung,
 und

5

R⁰ und R⁰⁰ jeweils unabhängig voneinander H oder Alkyl mit 1
 bis 4 C-Atomen,

n

0, 1 oder 2.

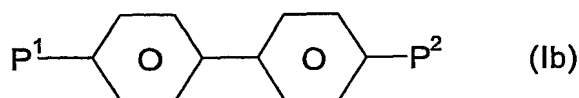
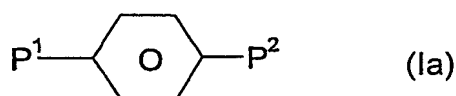
10

Es wurde gefunden, dass durch Dotierung der flüssigkristallinen Medien
 mit den ein polymeres Netzwerk bildenden Verbindungen der Formel (I)
 und anschließende UV-induzierte Polymerisation flüssigkristalline Medien
 mit deutlich verringerten Schaltzeiten erhalten werden.

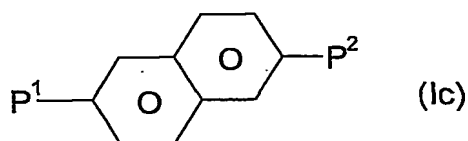
15

Bevorzugte flüssigkristalline Medien enthalten polymerisierbare Verbin-
 dungen, ausgewählt aus den folgenden Formeln

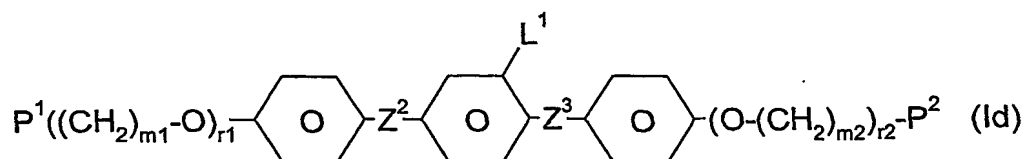
20



25

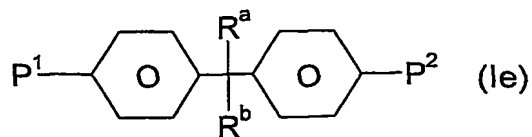


30

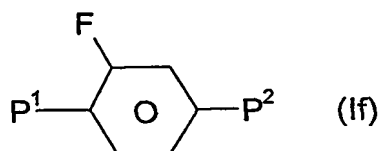


35

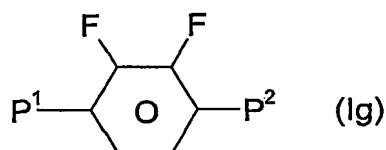
- 6 -



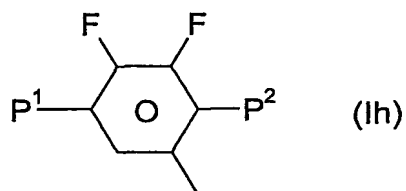
5



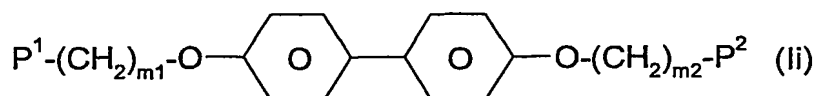
10



15



20



25

worin P¹ und P² die oben angegebene Bedeutung besitzen, Z² und Z³ jeweils unabhängig voneinander eine der für Z¹ angegebenen Bedeutungen besitzen, m1 und m2 jeweils unabhängig voneinander 1 bis 8 bedeuten, r1 und r2 jeweils unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten, und Rᵃ und Rᵇ jeweils unabhängig voneinander H oder CH₃ bedeuten, und L¹ H oder -CH₃ bedeutet.

30

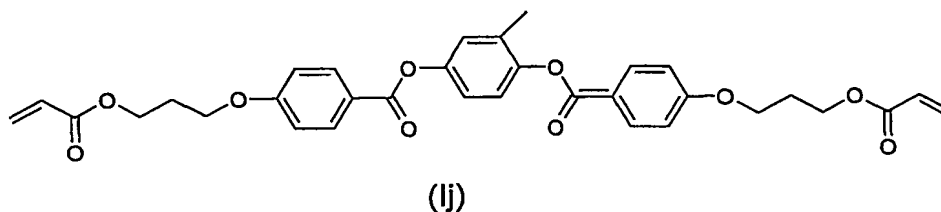
Darin sind P¹ und P² bevorzugt jeweils unabhängig voneinander ausgewählt aus

35

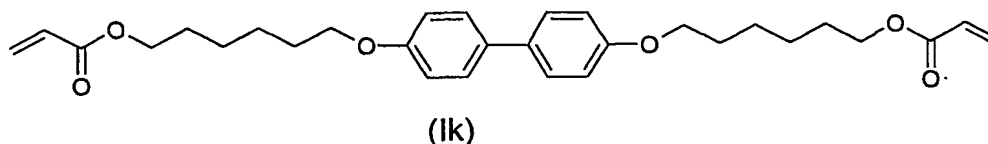
-O(CO)-(CH₂)ₒ-CH=CH₂, -O(CO)-CH=CH-(CH₂)ₚ-H, -CH=CH-(CH₂)ₑ-H mit o, p, q = 0 - 8.

Besonders bevorzugte polymerisierbare Verbindungen sind die nachstehenden Verbindungen (Ij) - (Im).

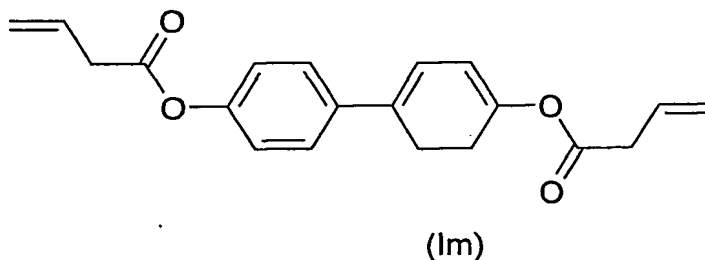
5



10



15



20

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind ferner Mischungen zur Erzeugung der flüssigkristallinen Medien enthaltend

25

- a) eine oder mehrere flüssigkristalline Verbindungen,
- b) eine oder mehrere polymerisierbare Verbindungen der allgemeinen Formel (I),
- c) optional einen oder mehrere Polymerisationsinitiatoren, vorzugsweise Photoinitiatoren.

30

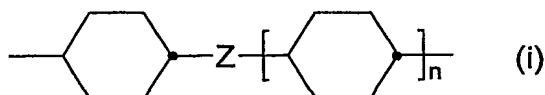
35

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) liegen üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 1 Gew.-%, bevorzugt von 0,2 bis 0,5 Gew.-% vor. Geeignete Photoinitiatoren sind beispielsweise Irgacure 651 von Ciba. Diese liegen - bezogen auf die zu polymerisierenden Verbindungen - üblicherweise in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 4 Gew.-% vor. Die erfin-

dungsgemäßen flüssigkristallinen Medien kann durch UV-Bestrahlung dieser Vorläufermischungen erhalten werden. Dabei wird üblicherweise mit Licht einer Wellenlänge zwischen 300 und 500 nm bestrahlt.

- 5 Die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien enthalten bevorzugt 3 bis 27, besonders bevorzugt 10 bis 21 und ganz besonders bevorzugt 12 bis 18 Einzelverbindungen. Die bevorzugt eingesetzten Einzelverbindungen enthalten bevorzugt jeweils eine 1,4'-*trans-trans*-Bicyclohexyleneinheit der Teilformel i:

10



- 15 mit
Z einer Einfachbindung, -CH₂CH₂- oder -CF₂-CF₂-, und
n 1 oder 2.

- 20 Hierbei können bei einem der Cyclohexanringe auch eine oder bevorzugt zwei nicht benachbarte -CH₂-Gruppen durch Sauerstoffatome oder zwei benachbarte -CH₂-Gruppen durch eine -CH=CH-Gruppe ersetzt sein.

- 25 Im Fall von Verbindungen mit insgesamt nur zwei sechsgliedrigen Ringen kann gegebenenfalls auch einer der beiden Cyclohexanringe durch unsubstituiertes oder gegebenenfalls zweifach oder bevorzugt einfach lateral fluoriertes 1,4-Phenylen ersetzt sein.

- Bevorzugt enthalten die Flüssigkristallmischungen eine oder mehrere Verbindungen mit einer Struktureinheit der Formel i, worin n = 2 ist.

- 30 Die in den erfindungsgemäßen Flüssigkristallschaltelementen verwendeten Flüssigkristallmischungen enthalten bevorzugt

- 35 - eine Komponente A bestehend aus Verbindungen mit 2 sechsgliedrigen Ringen,

- eine Komponente B bestehend aus Verbindungen mit 3 sechsgliedrigen Ringen und gegebenenfalls
- eine Komponente C bestehend aus Verbindungen mit 4 sechsgliedrigen Ringen.

5

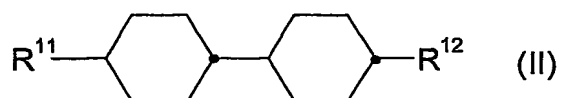
Bevorzugt bestehen die Flüssigkristallmischungen im Wesentlichen aus den Komponenten A, B und gegebenenfalls C.

10

Besonders bevorzugte Flüssigkristallmischungen enthalten eine oder mehrere

- dielektrisch neutrale Verbindungen der Formel II

15



worin

20

R^{11} n-Alkyl mit 1 bis 5-C-Atomen,

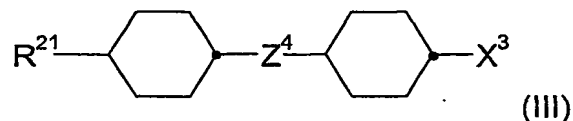
R^{12} n-Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, 1E-Alkenyl, bevorzugt Vinyl oder n-Alkoxy mit 1 bis 6 C-Atomen

25

bedeuten,

- optional dielektrisch positive Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Formeln III und III'

30



worin

35

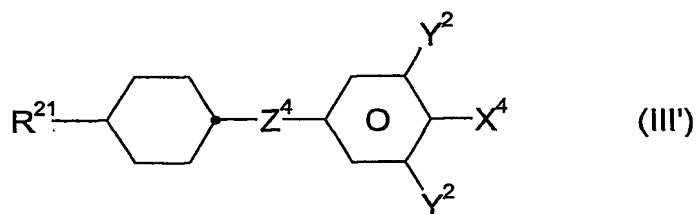
R^{21} n-Alkyl oder 1E-Alkenyl mit 3 bis 7 bzw. 2 bis 8, bevorzugt 5 bis 7 bzw. 4 bis 6 C-Atomen,

Z^4 eine Einfachbindung oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$

und

X^3 OCF_3 , CF_3 oder $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, bevorzugt CF_3 oder $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$

bedeuten,



worin

R^{21} n-Alkyl oder 1E-Alkenyl mit 3 bis 7 bzw. 2 bis 8, bevorzugt mit 5 bis 7 bzw. 4 bis 6 C-Atomen,

Z^4 eine Einfachbindung oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$,

X^4 OCF_2H , OCF_3 oder F, bevorzugt F

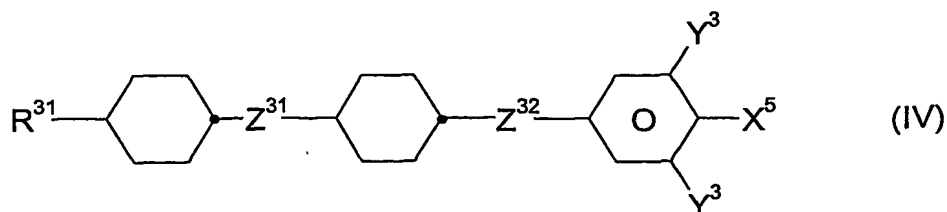
und

Y^2 unabhängig voneinander H oder F

bedeuten,

und

- Verbindungen der Formel IV



worin

10 R^{31} n-Alkyl oder 1E-Alkenyl mit 2 bis 7, bevorzugt 2 bis 5 C-Atomen,

Z^{31} und Z^{32} jeweils eine Einfachbindung, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ oder $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$, bevorzugt $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ bedeutet, besonders bevorzugt jedoch beide eine Einfachbindung sind,

15 X^5 OCF_2H , OCF_3 oder F,

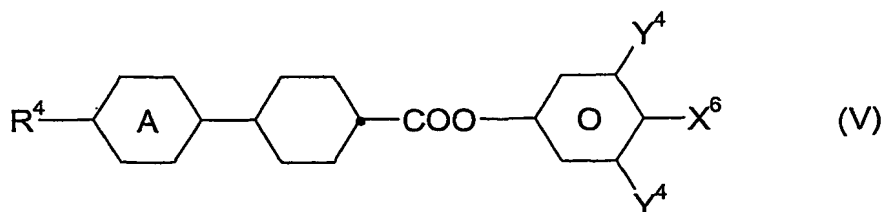
Y^3 unabhängig voneinander H oder F,

20 im Fall
 $X^5 = \text{OCF}_2\text{H}$ bevorzugt beide $Y^3 = \text{F}$,

im Fall
25 $X^5 = \text{F}$ bevorzugt beide $Y^3 = \text{F}$,

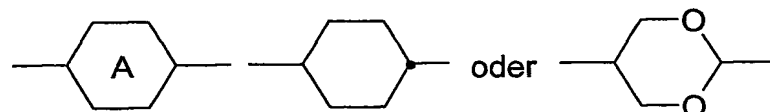
im Fall
 $X^5 = \text{OCF}_3$ bevorzugt ein $Y^3 = \text{F}$, der andere = H,

30 - optional eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln V und VI



worin

R^4 n-Alkyl oder 1E-Alkenyl mit 2 bis 5, bevorzugt mit 2 bis 5 C-Atomen,

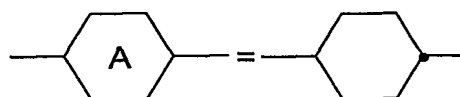


X^6 OCF^2H , OCF^3 oder F, bevorzugt F oder OCF^3 ,

Y^4 unabhängig voneinander H oder F,

im Fall

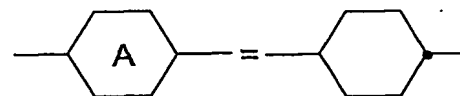
$X = F$ und



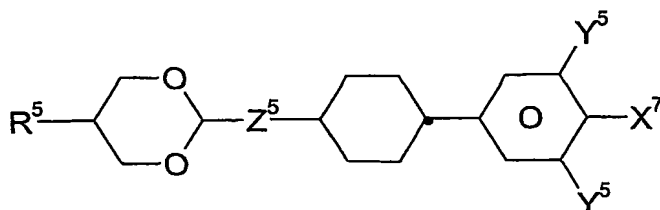
bevorzugt beide $Y^4 = F$

im Fall

$X = OCF^3$ und besonders bevorzugt im Fall



ein $Y^3 = F$, der andere = H,



(VI)

worin

R^5 n-Alkyl oder 1E-Alkenyl mit 2 bis 5 C-Atomen

Z^5 eine Einfachbindung oder $-CH_2CH_2-$,

5 X^7 F, OCF_3 oder OCF_2H ,

Y^5 unabhängig voneinander H oder F,

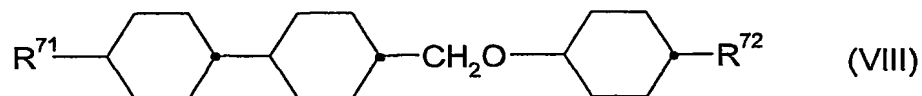
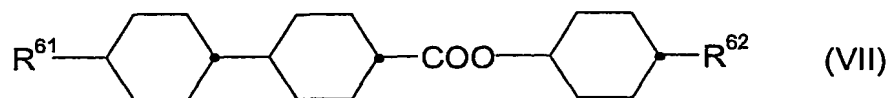
bevorzugt

10

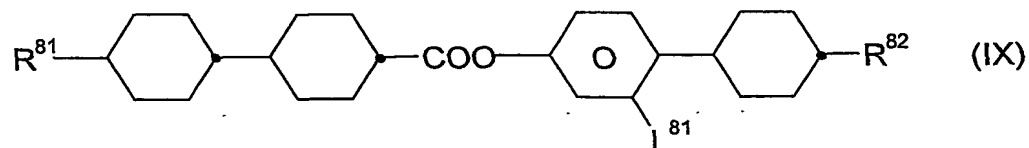
$X^7, Y^5 = F$

bedeuten,

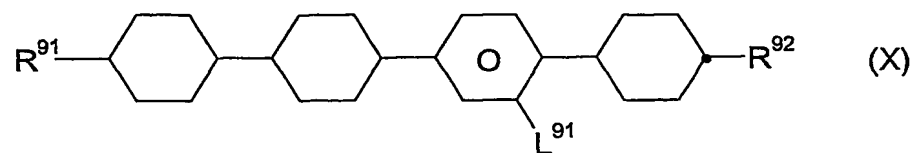
15 - optional eine oder mehrere Verbindungen mit hohem Klärpunkt ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln VII bis X



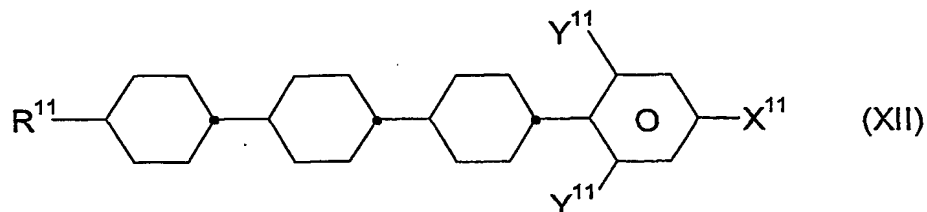
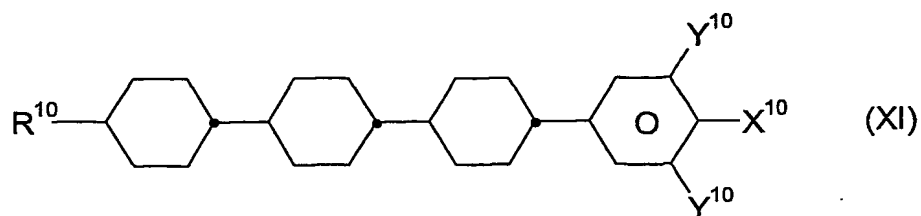
25



30



35



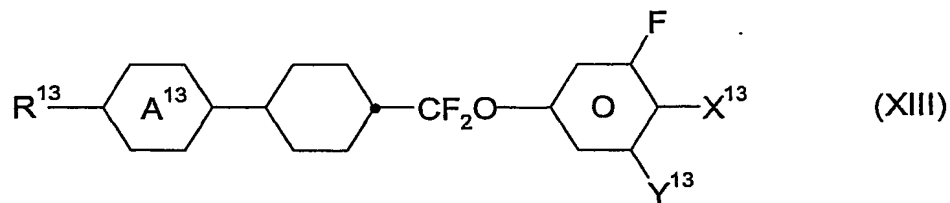
15 worin R^{71} und R^{72} , R^{81} und R^{82} , R^{91} und R^{92} , R^{10} sowie R^{11} jeweils unabhängig voneinander die oben für R^{11} und R^{12} angegebene Bedeutung haben,

L^{81} , L^{91} H oder F bedeuten und

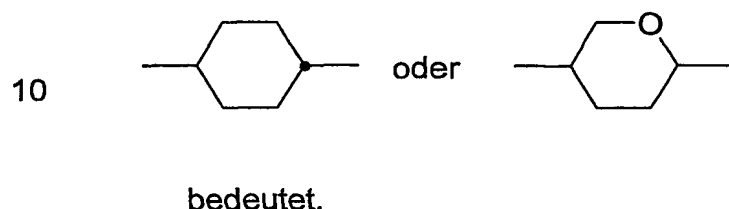
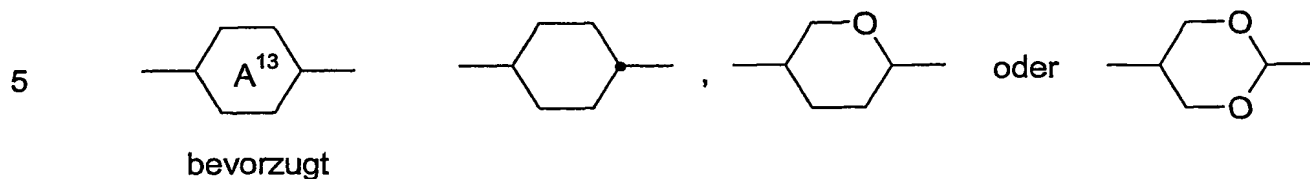
20 X^{10} , Y^{10} sowie X^{11} , Y^{11} jeweils unabhängig voneinander die oben für X^5 , Y^3 angegebene Bedeutung haben,

und

25 optional eine oder mehrere Verbindungen der Formel (XIII)



worin R^{13} , X^{13} und Y^{13} , jeweils unabhängig voneinander die oben für R^{11} , X^5 bzw. Y^3 angegebene Bedeutung haben und



15 Bevorzugt enthalten die Flüssigkristallmischungen gemäß der vorliegenden Anmeldung 4 bis 36 Verbindungen, besonders bevorzugt 6 bis 25 Verbindungen und ganz besonders bevorzugt 7 bis 20 Verbindungen.

20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein elektrooptisches Flüssigkristallschaltelement, umfassend mindestens einen Polarisator und eine Flüssigkristallschicht, die eine Ausgangsorientierung aufweist, bei der die Flüssigkristallmoleküle im wesentlichen parallel zu den Substraten und im wesentlichen parallel zueinander orientiert sind, in welcher die Umorientierung der Flüssigkristalle aus ihrer im wesentlichen zu den Substraten parallelen Ausgangsorientierung durch ein entsprechendes elektrisches Feld hervorgerufen wird, welches im Fall von Flüssigkristallmaterialien mit negativer dielektrischer Anisotropie im wesentlichen parallel zu den Substraten und im Fall von Flüssigkristallmaterialien mit positiver dielektrischer Anisotropie im wesentlichen senkrecht zu den Substraten orientiert ist, wobei die Flüssigkristallschicht das erfindungsgemäße flüssigkristalline Medium enthält. Bevorzugt weist die Flüssigkristallschicht eine extrem niedrige optische Verzögerung $d \cdot \Delta n$ im Bereich von $0,06 \mu m$ bis $0,43 \mu m$ auf und das Flüssigkristallschaltelement bevorzugt zusätzlich zur Flüssigkristallschicht eine weitere doppelbrechende Schicht, und zwar bevorzugt eine $\lambda/4$ -Schicht oder zwei $\lambda/4$ -Schichten oder eine $\lambda/2$ -Schicht. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ferner Flüssigkristallanzeigesysteme enthaltend derartige Flüssigkristallschaltelemente.

35

Insbesondere sind die erfindungsgemäßen Flüssigkristallanzeigesysteme (Displays) für Anwendungen mit Darstellung von Graustufen gut geeignet, wie z.B. Fernsehgeräte, Computermonitore und Multimediageräte.

- 5 Die Flüssigkristallschaltelemente gemäß der vorliegenden Erfindung enthalten eine Flüssigkristallschicht mit bevorzugt kleiner optischer Verzögerung, gegebenenfalls eine weitere doppelbrechende Schicht, bevorzugt eine $\lambda/4$ -Schicht, eine $\lambda/2$ -Schicht oder zwei $\lambda/4$ -Schichten sowie mindestens einen Polarisator. Die zwei $\lambda/4$ -Schichten können die $\lambda/2$ -Schicht ersetzen.
- 10

- Bevorzugt enthalten die transmissiven oder transflektiven Flüssigkristallschaltelemente einen Polarisator und einen Analysator, welche auf entgegengesetzten Seiten der Anordnung aus Flüssigkristallschicht und doppelbrechender Schicht angeordnet sind. Polarisator und Analysator werden in dieser Anmeldung gemeinsam als Polarisatoren bezeichnet. Der prinzipielle Aufbau der Flüssigkristallschaltelemente ist in WO 01/07962, siehe insbesondere dort Abb. 1a, 1b und 2, beschrieben.
- 15

- 20 Die Flüssigkristallschicht wird üblicherweise zwischen zwei Substraten festgehalten. Mindestens eines der Substrate ist lichtdurchlässig, bevorzugt sind beide Substrate lichtdurchlässig. Die lichtdurchlässigen Substrate bestehen z.B. aus Glas, Quarzglas, Quarz oder aus transparenten Kunststoffen, bevorzugt aus Glas und besonders bevorzugt aus Borosilikatglas.
- 25

- Die Substrate bilden mit einem Kleberahmen eine Zelle, in der das Flüssigkristallmaterial der Flüssigkristallschicht festgehalten wird. Die Substrate sind bevorzugt planar.
- 30

- Der Abstand der flächigen Substrate wird mittels Abstandshaltern, sogenannten "Spacern" über die gesamte Fläche im wesentlichen konstant gehalten.

Die bevorzugten Substratdicken sind 0,3 mm bis 1,1 mm, besonders bevorzugt 0,4 mm bis 0,7 mm. Bei den größeren Diagonalen der Zellen werden die Substrate mit den größeren Dicken bevorzugt eingesetzt.

- 5 Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallschaltelemente zeichnen sich durch sehr gute Graustufenkapazität, eine geringe Abhängigkeit des Kontrasts vom Betrachtungswinkel auch bei Farbdarstellungen, einen großen Blickwinkelbereich und geringer Kontrastinversion sowie insbesondere durch sehr kurze Schaltzeiten aus. Insbesondere wird der inverse Kontrast, wie
10 in DE 42 12 744 definiert, der z.B. in Anzeigen nach DE 30 22 818 auftritt, insbesondere bei größeren Betrachtungswinkeln θ deutlich verringert.

- Die Flüssigkristallschaltelemente gemäß der vorliegenden Anmeldung weisen im Fall, dass es sich um reflektive Schaltelemente handelt, mindestens einen Polarisator und einen Reflektor auf, wobei sich mindestens ein
15 Polarisator und der Reflektor auf den einander gegenüberliegenden Seiten (i.e. Substraten) der Flüssigkristallzelle befinden. Im Fall, dass es sich um transmissive oder um reflektive Schaltelemente handelt, weisen diese mindestens zwei Polarisatoren auf, von denen jeweils mindestens einer
20 auf je einer der beiden gegenüberliegenden Seiten der Flüssigkristallzelle angeordnet ist (sogenannte Sandwich-Struktur). Bei den erwähnten obligatorischen Polarisatoren handelt es sich bevorzugt um Linearpolarisatoren und besonders bevorzugt um Linearpolarisatoren mit hohem Polarisationsgrad.

- 25 Zusätzlich zu den obligatorischen Polarisatoren können die erfindungsgemäßen Schaltelemente einen oder mehrere weitere Polarisatoren enthalten. Dies können sogenannte "clean up" Polarisatoren mit weniger hohem Polarisationsgrad, aber großer Transmission sein. Aber insbesondere bei
30 reflektiven Schaltelementen kann auch ein weiterer Polarisator mit hohem Polarisationsgrad vorhanden sein. Dieser ist bevorzugt zwischen der Flüssigkristallzelle und dem Reflektor angeordnet. Die Verwendung zusätzlicher Polarisatoren ist in der Regel jedoch weniger bevorzugt, da sie in den meisten Fällen zu einer Verringerung der Transmission führt. Sie ist jedoch
35 insbesondere im Zusammenhang mit sogenannten Helligkeitserhöhenden

Bauelementen, die z.B. cholesterische Polymerfilme enthalten können, üblich.

5 Bei transmissiven und transflektiven Anzeigen gemäß der vorliegenden Erfindung sind die beiden obligatorischen Polarisatoren entweder gekreuzt oder parallel zueinander angeordnet. In dieser Anmeldung werden die Richtungen der Anordnung der Polarisatoren auf ihre Absorptionsachsen bezogen. Bevorzugt ist die gekreuzte Anordnung der Polarisatoren. Der Winkel der Absorptionsachsen zueinander (Ψ_{pp}) ist bei gekreuzten Polarisatoren von 75° bis 105°, insbesondere ca. 90° und bei parallelen Polarisatoren von -15° bis 15°, insbesondere ca. 0°.

15 Der Winkel zwischen der Absorptionsachse des der Flüssigkristallschicht benachbarten Polarisators mit der Richtung der Orientierung des Direktors des Flüssigkristallmaterials im ungeschalteten (feldfreien) Zustand am benachbarten Substrat (Ψ_{PL}) beträgt 35° bis 55° und idealerweise 45°. Dies gilt für unverdrillte Orientierung des Flüssigkristalls. Im Fall der verdrillten Orientierung des Flüssigkristall ist die Bezugsrichtung für die Angabe des Winkels Ψ_{PL} die Projektion der Orientierung des Flüssigkristalldirektors in der Mitte zwischen den beiden Substraten der Zelle auf das dem Polarisator benachbarte Substrat. Bei Verwendung von weiteren doppelbrechenden Schichten und/oder von Kompensatoren zusätzlich zu den je nach Ausführungsform obligatorischen oder bevorzugten $\lambda/4$ - bzw. $\lambda/2$ - Schichten können auch andere Winkel zwischen Polarisatorrichtung und Flüssigkristallorientierung eingesetzt werden. Diese sind jedoch in der Regel nicht bevorzugt.

30 Der Verdrillungswinkel (ϕ) der Flüssigkristallschicht zwischen den beiden Substraten, insbesondere bei Schaltelementen mit einer doppelbrechenden Schicht, insbesondere mit einer $\lambda/4$ - oder $\lambda/2$ -Schicht, oder mit mehreren doppelbrechenden Schichten, insbesondere mit zwei $\lambda/4$ -Schichten, beträgt bevorzugt von -20° bis 20°, besonders bevorzugt von -10° bis 10°, insbesondere bevorzugt von -5° bis 5°, ganz besonders bevorzugt von -2° bis 2° und am meisten bevorzugt von -1° bis 1°.

35

Für die bevorzugte Ausführungsform ohne doppelbrechende Schicht, also ohne $\lambda/4$ - bzw. $\lambda/2$ -Schicht oder Schichten, ist die Flüssigkristallschicht im wesentlichen unverdrillt und besonders bevorzugt unverdrillt. Ein Verdrillungswinkel (ϕ) von -6° bis 6° ist bevorzugt. Besonders bevorzugt beträgt der Verdrillungswinkel von $-1,0^\circ$ bis $1,0^\circ$, ganz besonders bevorzugt $-0,5^\circ$ bis $0,5^\circ$, insbesondere bevorzugt $0,0^\circ$.

Die Orientierung der Flüssigkristallmaterialien an den Substratoberflächen erfolgt nach üblichen Verfahren. Hierzu kann die Schrägbedampfung mit anorganischen Verbindungen, bevorzugt Oxiden wie SiO_x , die Orientierung auf antiparallel geriebenen Oberflächen, insbesondere auf antiparallel geriebenen Polymerschichten wie Polyamidschichten, oder Orientierung auf photopolymerisierten anisotropen Polymeren eingesetzt werden. Bei senkrechter Orientierung (Englisch: "vertical alignment", kurz VA) können auch Lecithin oder oberflächenaktive Stoffe zur homöotropen Orientierung eingesetzt werden.

Der Oberflächenanstellwinkel an den Substraten (ϕ_0 , auch Englisch: Tiltwinkel oder kurz Tilt genannt) liegt im Bereich von 0° bis 15° , bevorzugt im Bereich von 0° bis 10° , besonders bevorzugt im Bereich von $0,1^\circ$ bis 5° und insbesondere bevorzugt im Bereich von $0,2^\circ$ bis 5° und am meisten bevorzugt im Bereich von $0,3^\circ$ bis 3° . Der Oberflächenanstellwinkel an der Orientierungsschicht an mindestens einer der Substratoberflächen beträgt von $0,5^\circ$ bis 3° . Bevorzugt ist der Anstellwinkel an beiden Substraten im Wesentlichen identisch.

Die Elektroden auf den Substraten sind, zumindest auf einem der Substrate und bevorzugt auf beiden Substraten, lichtdurchlässig. Als Material für die Elektroden wird bevorzugt Indiumzinnoxid (ITO) eingesetzt, jedoch können auch Aluminium, Kupfer, Silber und/oder Gold verwendet werden.

Da bei den erfindungsgemäßen Flüssigkristallanzeigeelementen der Oberflächenanstellwinkel klein sein kann, ist die Verwendung von anisotrop photopolymerisierbaren Materialien, wie z.B. Zimtsäurederivaten, die sogenannte "Photo-Orientierung" besonders vorteilhaft einzusetzen.

5 Dies gilt insbesondere für eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Flüssigkristallanzeigeelemente mit Multidomänenschaltelementen. Hierbei sind die einzelnen Flüssigkristallschaltelemente bzw. ihre einzelnen Anzeigeelektroden (auch Bildelemente, Englisch pixels genannt) in Unterbereiche mit verschiedener Orientierung des Flüssigkristalldirektors zumindest im geschalteten Zustand, in der Regel aber auch im ungeschalteten Zustand, sogenannte Domänen aufgeteilt.

10 Als aktive elektrische Schaltelemente der Aktiven Matrix kommen sowohl zweipolige Strukturen wie Dioden, z.B. MIM Dioden oder back to back Dioden gegebenenfalls mit "reset", als auch dreipolige Strukturen wie Transistoren, z.B. Dünnschichttransistoren (TFTs von "thin film transistors") oder Varistoren zur Anwendung. Für die Flüssigkristalldarstellungseinrichtungen gemäß der vorliegenden Anmeldung werden TFTs bevorzugt. Das aktive Halbleitermedium dieser TFTs ist amorphes Silizium (a-Si), polykristallines Silizium (poly-Si) oder Cadmiumselenid (CdSe), bevorzugt a-Si oder poly-Si. Hierbei bezeichnet poly-Si gleichermaßen Hochtemperatur- und Niedertemperatur-poly-Si

20 Bei Flüssigkristallschaltelementen nach einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung hat die Flüssigkristallschicht bevorzugt eine optische Verzögerung ($d \cdot \Delta n$) von 0,14 μm bis 0,42 μm , besonders bevorzugt von 0,22 μm bis 0,34 μm , insbesondere bevorzugt von 0,25 μm bis 0,31 μm , ganz besonders bevorzugt von 0,27 μm bis 0,29 μm und idealerweise von 0,28 μm .

Hierzu werden bevorzugt Flüssigkristallmaterialien mit kleiner Doppelbrechung Δn eingesetzt. Die Doppelbrechung der Flüssigkristallmaterialien beträgt bevorzugt 0,02 bis 0,09, besonders bevorzugt 0,04 bis 0,08, 30 insbesondere bevorzugt 0,05 bis 0,075, ganz besonders bevorzugt 0,055 bis 0,070 und idealerweise 0,060 bis 0,065.

Bei Flüssigkristalldarstellungseinrichtungen mit Flüssigkristallzellen mit einer Diagonalen bis zu 6" sind Schichtdicken der Flüssigkristallschicht von 35 1 μm bis 4 μm und besonders von 2 μm bis 3 μm bevorzugt. Bei Flüssigkristalldarstellungseinrichtungen mit Flüssigkristallzellen mit einer Diagona-

len ab 10" sind Schichtdicken der Flüssigkristallschicht von 3 μm bis 6 μm und besonders von 4 μm bis 5 μm bevorzugt.

5 Für diese bevorzugte Ausführungsform gibt es zwei verschiedene bevorzugte Unterformen.

10 In der ersten dieser bevorzugten Unterausführungsform der vorliegenden Erfindung hat die Flüssigkristallschicht eine optische Verzögerung ($d \cdot \Delta n$) von 0,20 μm bis 0,37 μm , bevorzugt von 0,25 μm bis 0,32 μm , besonders bevorzugt von 0,26 μm bis 0,30 μm , ganz besonders bevorzugt von 0,27 μm bis 0,29 μm , und am meisten bevorzugt von 0,28 μm .

15 In dieser bevorzugten Unterausführungsform benötigt das Anzeigeelement überraschenderweise bei einigen Anwendungen keine $\lambda/4$ -Schicht. Es ist trotzdem bei entsprechender Polarisatorstellung, bevorzugt im Winkel von im wesentlichen 45° zur Flüssigkristallvorzugsrichtung, durch gute Helligkeit, hervorragenden Kontrast und exzellente Blickwinkelabhängigkeit und sehr gute Graustufen – sowie Farbstufendarstellung charakterisiert. Ohne $\lambda/4$ -Schicht wird ein sehr breites Blickwinkelgebiet für den Betrachtungswinkel Θ erzielt, allerdings nicht für alle Betrachtungswinkel Φ . Im Gegen-

20 satz dazu ist das Blickwinkelgebiet bei den Schaltelementen mit $\lambda/4$ -Schicht deutlich mehr zentrosymmetrisch, reicht also bei allen Betrachtungswinkeln Φ bis zu ähnlichen, großen Werten des Betrachtungswinkels Θ .

25 In der zweiten dieser bevorzugten Unterausführungsformen der vorliegenden Erfindung enthalten die Anzeigeelemente bevorzugt eine $\lambda/4$ -Schicht und die Flüssigkristallschicht hat eine optische Verzögerung $[(d \cdot \Delta n)_{LC}]$ von 0,10 bis 0,45 μm , bevorzugt 0,20 μm bis 0,37 μm , besonders bevorzugt von 0,25 μm bis 0,32 μm , ganz besonders bevorzugt von 0,26 μm bis 0,30 μm , insbesondere besonders bevorzugt von 0,27 μm bis 0,29 μm , und am meisten bevorzugt von 0,28 μm . Somit verhält sich die Flüssigkristallschicht im ungeschalteten Zustand annähernd wie eine $\lambda/2$ -Schicht. Weiterhin bevorzugt ist hier eine Ausführung, bei der $(d \cdot \Delta n)_{LC}$ von 0,28 μm verschieden ist, und zwar bevorzugt im Bereich von 0,10 μm bis 0,27 μm oder 0,30 μm bis 0,45 μm , besonders bevorzugt von 0,14 μm bis 0,25 μm .

30

35

μm oder $0,32 \mu\text{m}$ bis $0,42 \mu\text{m}$, ganz besonders bevorzugt von $0,22 \mu\text{m}$ bis $0,25 \mu\text{m}$, oder von $0,32 \mu\text{m}$ bis $0,34 \mu\text{m}$.

5 In der vorliegenden Anmeldung bezieht sich die Wellenlänge λ auf die Wellenlänge der maximalen Empfindlichkeit des menschlichen Auges, auf 554 nm , sofern nicht explizit anders angegeben.

10 Die Begriffe $\lambda/4$ -Schicht und $\lambda/4$ -Platte, bzw. $\lambda/2$ -Schicht und $\lambda/2$ -Platte werden in der vorliegenden Anmeldung in der Regel gleichbedeutend verwendet. Der Begriff λ in $\lambda/4$ -Schicht, sowie $\lambda/2$ -Schicht bedeutet eine Wellenlänge im Bereich von $\lambda \pm 30\%$, bevorzugt $\lambda \pm 20\%$, besonders bevorzugt $\lambda \pm 10\%$, insbesondere bevorzugt $\lambda \pm 5\%$ und ganz besonders bevorzugt $\lambda \pm 2\%$. Hierbei beträgt, wenn nicht anders angegeben, die Wellenlänge 554 nm . Die Wellenlänge der $\lambda/4$ -Schicht bzw. $\lambda/2$ -Schicht wird ge-
15 nerell und insbesondere im Fall einer merklichen spektralen Verteilung als deren Zentralwellenlänge angegeben.

20 Die $\lambda/4$ -Schicht, bzw. $\lambda/2$ -Schicht ist eine anorganische Schicht oder bevorzugt eine organische Schicht, z.B. aus einem doppelbrechenden Polymer, z.B. verreckten Filmen (PET) oder flüssigkristallinen Polymeren.

25 Der Einsatz besonders der kleineren der bevorzugten Schichtdicken der Flüssigkristallschicht ist bevorzugt im Hinblick auf die durch erreichbaren vorteilhaften kleinen Schaltzeiten. Darüber hinaus erlaubt er eher den Einsatz konventioneller Flüssigkristallmaterialien oder stellt zumindest geringere Anforderungen bezüglich der oftmals schwierigen Realisierung der kleinen Δn Werte.

30 Im Gegensatz dazu ist der Einsatz von Flüssigkristallmaterialien mit besonders kleinem Δn bevorzugt im Hinblick auf die geringere Schichtdickenabhängigkeit des Kontrastes und des Hintergrundfarbtons der Flüssigkristallschaltelemente. Darüber hinaus ist besonders bei Flüssigkristallzellen mit größeren Diagonalen die Produktion der Anzeigeelemente in dieser Ausgestaltungsform mit deutlich größeren Ausbeuten möglich.

35

- Für einen weiten Arbeitstemperaturbereich sind Flüssigkristallmaterialien mit einem relativ hohen Klärpunkt besonders bevorzugt, da die Wirkung der $\lambda/4$ -Schicht, wegen der Temperaturabhängigkeit der Doppelbrechung der Flüssigkristallmaterialien $[\Delta n_{LC}(T)]$ deutlich temperaturabhängig ist und $\Delta n_{LC}(T)$ bei Flüssigkristallmaterialien mit einem hohen Klärpunkt relativ niedrig ist. Somit wird die Temperaturabhängigkeit der gesamten optischen Anordnung relativ klein gehalten und kann so, wenn erforderlich, auch leichter kompensiert werden.
- 5 In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung hat die Flüssigkristallschicht eine optische Verzögerung von $0,07 \mu\text{m}$ bis $0,21 \mu\text{m}$, bevorzugt $0,11 \mu\text{m}$ bis $0,17 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt von $0,12 \mu\text{m}$ bis $0,16 \mu\text{m}$, insbesondere bevorzugt von $0,13 \mu\text{m}$ bis $0,15 \mu\text{m}$ und ganz besonders bevorzugt von $0,14 \mu\text{m}$. Bei dieser bevorzugten Ausführung weist das Anzeigeelement bevorzugt zusätzlich zur Flüssigkristallschicht mindestens eine doppelbrechende Schicht, bevorzugt eine $\lambda/2$ -Schicht oder zwei $\lambda/4$ -Schichten auf.
- 10 Hierzu werden auch bevorzugt Flüssigkristallmaterialien mit kleiner Doppelbrechung Δn eingesetzt. Die Doppelbrechung der Flüssigkristallmaterialien beträgt bevorzugt $0,02$ bis $0,09$, besonders bevorzugt $0,04$ bis $0,08$, insbesondere bevorzugt $0,05$ bis $0,07$, ganz besonders bevorzugt $0,055$ bis $0,065$ und idealerweise ca. $0,060$.
- 15 Die Schichtdicke der Flüssigkristallschicht beträgt im Allgemeinen $0,5 \mu\text{m}$ bis $7 \mu\text{m}$, bevorzugt $1 \mu\text{m}$ bis $5 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt $1,5 \mu\text{m}$ bis $4 \mu\text{m}$ und insbesondere bevorzugt $2 \mu\text{m}$ bis $2,5 \mu\text{m}$. Hierbei sind insbesondere Anzeigen mit Flüssigkristallzellen mit kleineren Diagonalen, insbesondere im Bereich von $0,5''$ bis $6''$, besonders im Bereich von $1''$ bis $4''$ bevorzugt.
- 20 In dieser zweiten bevorzugten Ausführungsform enthalten die Flüssigkristallschichtelemente bevorzugt zwei $\lambda/4$ -Schichten oder besonders bevorzugt eine $\lambda/2$ -Schicht. Die beiden $\lambda/4$ -Schichten können auf verschiedenen Seiten der Flüssigkristallschicht verwendet werden, sie können sich jedoch auch auf derselben Seite der Flüssigkristallschicht befinden.
- 25
- 30
- 35

Insbesondere wenn die optische Verzögerung der Flüssigkristallschicht $[(d \cdot \Delta n)_{LC}]$ deutlich verschieden ist von $0,14 \mu\text{m}$, besonders wenn sie im Bereich von $0,07 \mu\text{m}$ bis $0,12 \mu\text{m}$ oder von $0,16 \mu\text{m}$ bis $0,21 \mu\text{m}$ liegt, ist der Einsatz von zwei $\lambda/4$ -Schichten bzw. einer $\lambda/2$ -Schicht nötig.

5

Die Flüssigkristallschaltelemente gemäß der vorliegenden Anmeldung können transmissiv, transflektiv oder reflektiv betrieben werden. Bevorzugt ist die transmissive oder transflektive, besonders bevorzugt die transmissive Betriebsweise.

10

Als Reflektoren können dielektrische oder metallische Schichten verwendet werden. Metallische Reflektorschichten sind bevorzugt. Bei Verwendung von metallischen Reflektoren kann eine größere Variation der optischen Verzögerung der Flüssigkristallschicht toleriert werden. Wird ein dielektrischer Spiegel verwendet, ist die optische Verzögerung der Flüssigkristallschicht, insbesondere bei den Schaltelementen ohne doppelbrechende Schicht im wesentlichen $\lambda/4$. Bei der Verwendung eines zweiten Linearpolarisators zwischen der Flüssigkristallschicht und dem Reflektor wird bevorzugt ein dielektrischer Reflektor verwendet, welcher bevorzugt einen geringen Anteil an depolarisierter Reflektion aufweist.

15

20

Besonders bevorzugte Parameterkombinationen sind in WO 01/07962, Tabellen 1 und 2, angegeben.

25

Die Erfindung wird durch das nachstehende Beispiel näher erläutert.

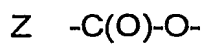
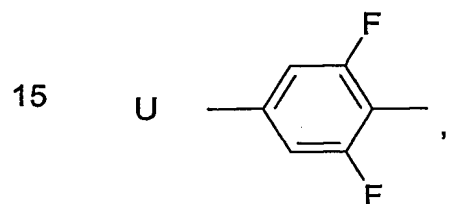
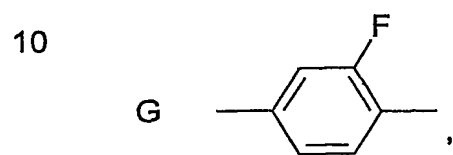
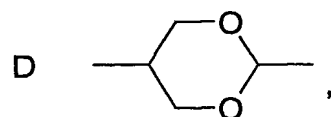
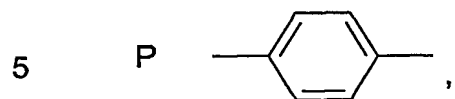
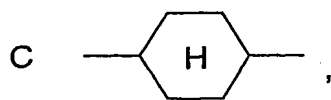
Beispiel

30

Nachstehend werden die flüssigkristallinen Verbindungen durch Acronyme wiedergegeben.

Darin haben "C", "P", "D", "G", "U" und "Z" die nachstehend definierten Bedeutungen:

35



20

Ferner bedeuten:

| | | | |
|----------|---|---|--------------------------------------------------------------------------|
| "n" | R | = | $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ |
| "V" | R | = | $-\text{CH}=\text{CH}_2$ |
| "VI" | R | = | $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_l\text{H}_{2l+1}$ |
| 25 "kVI" | R | = | $-\text{C}_k\text{H}_{2k}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_l\text{H}_{2l+1}$ |
| "IVk" | R | = | $\text{C}_l\text{H}_{2l+1}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_k\text{H}_{2k}-$ |
| "On" | R | = | $-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ |
| "nO" | R | = | $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}-$ |
| 30 "F" | X | = | $-\text{F}$ |
| "Cl" | X | = | $-\text{Cl}$ |
| "OT" | X | = | $-\text{OCF}_3$ |
| "TO" | X | = | $\text{F}_3\text{CO}-$ |
| "T" | X | = | $-\text{CF}_3$ |

35

Dabei wird der auf der linken Seite einer Strukturformel stehende Substituent zuerst angegeben und danach - durch einen Bindestrich getrennt - der auf der rechten Seite stehende Substituent.

- 5 Es wurde ein Flüssigkristallschaltelement mit antiparalleler Randoorientierung und einer Polyimidorientierungsschicht, einem Twistwinkel von 0° und einem Oberflächentiltwinkel von $1,4^\circ$ realisiert. Das Schaltelement enthielt eine $\lambda/4$ -Schicht und gekreuzte Polarisatoren, die einen Winkel von 45° zur Reiberichtung der Substrate einnahmen. Der Aufbau des Flüssigkristallschaltelements entspricht dem in Abbildung 1 der WO 01/07962 dargestellten Aufbau. Die optische Verzögerung der Flüssigkristallschicht betrug 0,277 μm . Die Zusammensetzung der verwendeten Flüssigkristallmischung ist in der folgenden Tabelle 1, gemeinsam mit den Eigenschaften der Mischung als solcher, sowie den charakteristischen Spannungen im
- 10
- 15 Schaltelement angegeben.

Tabelle 1

| | Zusammensetzung | Gew.-% | Eigenschaften |
|----|-----------------|--------------|-------------------------------------------------------------|
| 20 | CC-3-O1 | 5,0 | Übergang T (S, N) < $-30,0^\circ\text{C}$ |
| | CCZC-3-3 | 3,0 | Klärpunkt T (N, I) = $+68,0^\circ\text{C}$ |
| | CCZC-3-5 | 3,0 | Δn (589 nm, 20°C) = $+0,0602$ |
| | CCU-2-F | 6,0 | $\Delta \varepsilon$ (1 kHz, 20°C) = $+10,3$ |
| | CCZU-2-F | 6,0 | γ_1 (20°C) = 161 m Pa s |
| 25 | CCZU-3-F | 16,0 | $d \cdot \Delta n = 0,277 \mu\text{m}$ |
| | CCZU-5-F | 6,0 | Twist = 0°C |
| | CDU-2-F | 10,0 | |
| | CDU-3-F | 12,0 | V_{10} (20°C) = 1,22 V |
| | CDU-5-F | 8,0 | V_{50} (20°C) = 1,47 V |
| 30 | CC-3-T | 9,0 | V_{90} (20°C) = 1,85 V |
| | CC-5-T | 12,0 | |
| | CCPC-3-4 | <u>4,0</u> | |
| | Σ | <u>100,0</u> | |

- 35 Die Mischung gemäß Tabelle 1 wurde mit den in Tabelle 2 angegebenen verschiedenen Konzentrationen der Verbindungen Ij als polymerisierbarer

Verbindung und 2 % UV-Initiator Irgacure 651 dotiert. Nach Füllen der e/o-Zellen wurde durch Bestrahlung mit einer UV-Lampe (Peakwellenlänge 375 nm, Bestrahlungsstärke ca. 50 mW/cm², 2 Minuten) polymerisiert.

- 5 Anschließend wurden in dem oben beschriebenen Aufbau die Schaltzeiten und elektro-optischen Parameter gemessen. Zur Messung der Schaltzeiten wurde von 0 auf 10V geschaltet. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 2 zusammengefasst.

10 Tabelle 2

| conc./% | V10 | V90 | V90/V10 | Ton/msec. | Toff./msec. | Ton+off/msec |
|---------|------|------|---------|-----------|-------------|--------------|
| 0 | 1,27 | 3,05 | 2,40 | 5,3 | 24,7 | 30 |
| 0,5 | 1,42 | 3,87 | 2,73 | 5,5 | 23,6 | 29,1 |
| 0,75 | 1,61 | 4,92 | 3,06 | 5,5 | 21,6 | 27,1 |
| 1 | 2,08 | 6,09 | 2,93 | 5,8 | 18,3 | 24,1 |

- 15
- 20 Die Gesamtschaltzeit $T_{on} + T_{off}$ kann durch Zugabe von 1 Gew.-% polymerisierbarer Verbindung Ij um ca. 20 % verringert werden. Weiterhin zeigen sich bei den höheren Konzentrationen (0,75 % und 1,0 %) deutlich flachere e/o-Kurven, Der Steilheitsparameter V_{90}/V_{10} ist um ca. 25 % größer als ohne Zusatz des Polymers. Dies ist insbesondere vorteilhaft für die An-
- 25 steuerung von Graustufen und für die Verringerung der Graustufen-Schaltzeit.

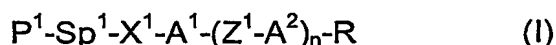
30

35

Patentansprüche

1. Flüssigkristallines Medium enthaltend

- 5 a) ein oder mehrere flüssigkristalline Verbindungen und
b) Polymere, aufgebaut aus einer oder mehreren polymerisierbaren Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



10 worin bedeuten:

R H, F, Cl, CN, SCN, SF₅H, NO₂, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, wobei auch ein oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -CH=CH-, -CO-, -OCO-, -COO-, -O-COO-, -S-CO-, -CO-S-, -CH=CH- oder -C≡C- so ersetzt sein können, dass O- und/oder S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, oder -X²-Sp²-P²,

P und P² jeweils unabhängig voneinander eine polymerisierbare Gruppe, vorzugsweise -O(CO)-(CH₂)_o-CH=CH₂, -O(CO)-CH=CH-(CH₂)_p-H, -CH=CH-(CH₂)_q-H, oder -O(CO)-C(CH₃)=CH-(CH₂)_r-H mit o, p, q, r = 0 - 8,

Sp¹ und Sp² jeweils unabhängig voneinander eine Abstandshaltergruppe, vorzugsweise -(CH₂)_m- mit m = 1 - 8, oder eine Einfachbindung,

X¹ und X² jeweils unabhängig voneinander -O-, -S-, -OCH₂-, -CH₂O-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -CO-NR⁰-, -NR⁰-CO-, -OCH₂-,

| | | |
|----|------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | -CH ₂ O-, -SCH ₂ -, -CH ₂ S-, -CH=CH-COO-, -OOC-CH=CH- oder eine Einfachbindung, |
| 5 | A ¹ und A ² | jeweils unabhängig voneinander 1,4-Phenylen, worin auch eine oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexylen, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH ₂ -Gruppen durch O und/oder S ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexenylen, 1,4-Bicyclo-(2,2,2)-octylen, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl, 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl oder Indan-2,5-diyl, wobei alle diese Gruppen unsubstituiert oder durch |
| 10 | | L ein- oder mehrfach substituiert sein können, |
| 15 | | |
| 20 | L | F, Cl, CN oder Alkyl, Alkoxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder Alkylcarbonyloxy mit 1 bis 7 C-Atomen, worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F oder Cl ersetzt sein können, |
| 25 | Z ¹ | -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -O-COO-, -OCH ₂ -, -CH ₂ O-, -SCH ₂ -, -CH ₂ S-, -CF ₂ O-, -OCF ₂ -, -CF ₂ S-, -SCF ₂ -, -CH ₂ CH ₂ -, -CF ₂ CH ₂ -, -CH ₂ CF ₂ -, -CF ₂ CF ₂ -, -CH=CH-, -CF=CF-, -C≡C-, -CH=CH-COO-, -OCO-CH=CH-, CR ⁰ R ⁰⁰ oder eine Einfachbindung, und |
| 30 | | |
| 35 | R ⁰ und R ⁰⁰ | jeweils unabhängig voneinander H oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, |
| | n | 0, 1 oder 2. |

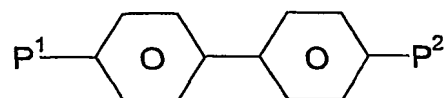
2. Flüssigkristallines Medium nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die polymerisierbaren Verbindungen ausgewählt sind aus den folgenden Formeln

5



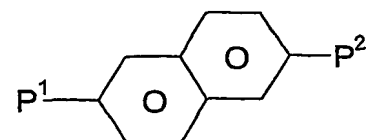
(Ia)

10



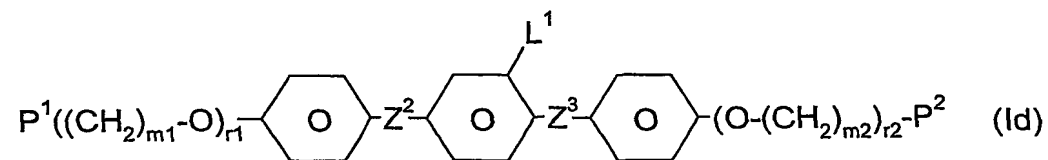
(Ib)

15



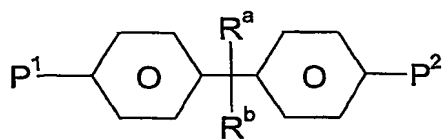
(Ic)

20



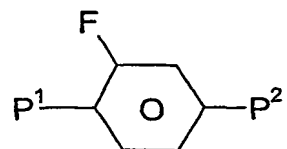
(Id)

25



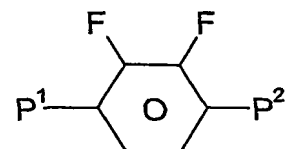
(Ie)

30

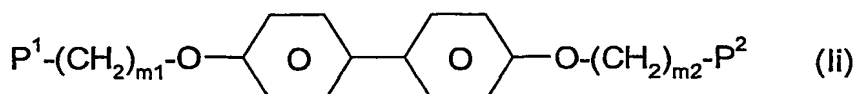
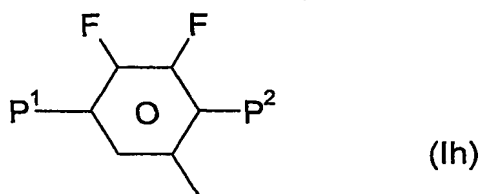


(If)

35



(Ig)



15

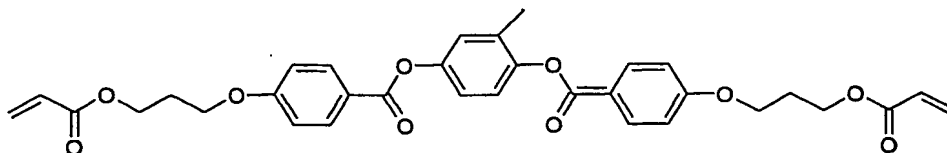
worin P^1 und P^2 die oben angegebene Bedeutung besitzen, Z^2 und Z^3 jeweils unabhängig voneinander eine der für Z^1 angegebenen Bedeutungen besitzen, m_1 und m_2 jeweils unabhängig voneinander 1 bis 8 bedeuten, r_1 und r_2 jeweils unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten, und R^a und R^b jeweils unabhängig voneinander H oder CH_3 bedeuten, und L^1 H oder $-CH_3$ bedeutet.

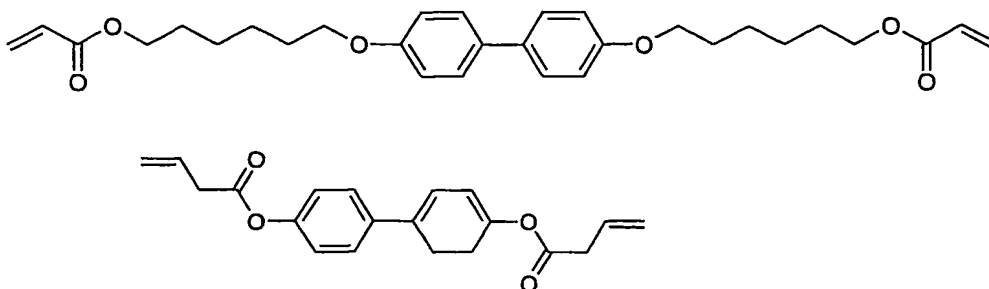
- 20
3. Flüssigkristallines Medium nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass P^1 und P^2 jeweils unabhängig voneinander eine polymerisierbare Gruppe, ausgewählt aus

25

$-O(CO)-(CH_2)_o-CH=CH_2$, $-O(CO)-CH=CH-(CH_2)_p-H$,
 $-CH=CH-(CH_2)_q-H$ und $-O(CO)-C(CH_3)=CH-(CH_2)_r-H$
 mit $o, p, q, r = 0 - 8$
 sind.

- 30
4. Flüssigkristallines Medium nach einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, dass die polymerisierbaren Verbindungen aus den nachstehenden Verbindungen ausgewählt sind:





5

10

5. Flüssigkristallines Medium nach einem der Ansprüche 1 - 4, enthaltend 0,01 - 10 Gew.-% Polymere b).

15

6. Mischungen zur Erzeugung flüssigkristalliner Medien nach einem der Ansprüche 1 - 5, enthaltend

- a) eine oder mehrere flüssigkristalline Verbindungen,
- b) eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel I,
- c) optional einen oder mehrere Polymerisationsinitiatoren.

20

7. Flüssigkristallschaltelement, umfassen eine Flüssigkristallschicht aus dem flüssigkristallinen Medium gemäß einem der Ansprüche 1 - 5.

25

8. Elektrooptisches Flüssigkristallanzeigesystem, enthaltend eine Vielzahl von Flüssigkristallschaltelementen nach Anspruch 7, wobei diese in Matrixform angeordnet sind.

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/03/10775

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09K19/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X | WO 90 15854 A (MERCK PATENT GMBH) 27 December 1990 (1990-12-27) claims | 1-3,5-8 |
| X | DE 44 08 171 A (BASF AG) 14 September 1995 (1995-09-14) claims; examples 115,116 | 1-3,7,8 |
| A | | 4 |
| A | GB 2 280 445 A (MERCK PATENT GMBH) 1 February 1995 (1995-02-01) claims | 1-8 |
| A | WO 01 07962 A (MERCK PATENT GMBH) 1 February 2001 (2001-02-01) cited in the application claims; examples | 1,7,8 |
| | --- -/-- | |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 February 2004

Date of mailing of the international search report

09/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Serbetsoglou, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/03/10775

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A | WO 98 52905 A (ROLIC AG) 26 November 1998 (1998-11-26) claims; examples ---- | 1-4,7,8 |
| A | EP 0 972 818 A (MERCK PATENT GMBH) 19 January 2000 (2000-01-19) claims ---- | 1,7,8 |
| A | EP 0 648 827 A (MERCK PATENT GMBH) 19 April 1995 (1995-04-19) page 3 -page 4; claims; examples ---- | 1-4,7,8 |
| P,A | EP 1 256 617 A (MERCK PATENT GMBH) 13 November 2002 (2002-11-13) page 5 -page 14; claims; example 1 ---- | 1-4,7,8 |
| P,A | HUANG C ET AL: "NEMATIC ANISOTROPIC LIQUID-CRYSTAL GELS-SELF-ASSEMBLED NANOCOMPOSITES WITH HIGH ELECTROMECHANICAL RESPONSE" ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, WILEY INTERSCIENCES, WIENHEIM, DE, vol. 13, no. 7, July 2003 (2003-07), pages 525-529, XP001164635 ISSN: 1616-301X figure 1 ----- | 1-4 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/03/10775

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| WO 9015854 | A | 27-12-1990 | DE 3919942 A1 20-12-1990 WO 9015854 A1 27-12-1990 EP 0429607 A1 05-06-1991 JP 4500380 T 23-01-1992 US 5242616 A 07-09-1993 |
| DE 4408171 | A | 14-09-1995 | DE 4408171 A1 14-09-1995 CN 1143973 A 26-02-1997 DE 59500986 D1 18-12-1997 WO 9524454 A1 14-09-1995 EP 0749466 A1 27-12-1996 JP 11513360 T 16-11-1999 US 5833880 A 10-11-1998 |
| GB 2280445 | A | 01-02-1995 | JP 7053961 A 28-02-1995 US 5518652 A 21-05-1996 US 5720900 A 24-02-1998 US 6013197 A 11-01-2000 |
| WO 0107962 | A | 01-02-2001 | AU 6695400 A 13-02-2001 WO 0107962 A1 01-02-2001 EP 1196815 A1 17-04-2002 JP 2003505739 T 12-02-2003 |
| WO 9852905 | A | 26-11-1998 | AU 7227698 A 11-12-1998 CN 1257473 T 21-06-2000 DE 69820612 D1 29-01-2004 EP 0983225 A1 08-03-2000 WO 9852905 A1 26-11-1998 JP 2001527570 T 25-12-2001 US 6395351 B1 28-05-2002 |
| EP 0972818 | A | 19-01-2000 | EP 0972818 A1 19-01-2000 DE 69907579 D1 12-06-2003 US 6183822 B1 06-02-2001 |
| EP 0648827 | A | 19-04-1995 | EP 0648827 A1 19-04-1995 DE 69422256 D1 27-01-2000 US 5622648 A 22-04-1997 |
| EP 1256617 | A | 13-11-2002 | EP 1256617 A1 13-11-2002 JP 2003105030 A 09-04-2003 US 2003085377 A1 08-05-2003 |

PCT/03/10775

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| A | WO 98 52905 A (ROLIC AG) 26. November 1998 (1998-11-26) Ansprüche; Beispiele ---- | 1-4,7,8 |
| A | EP 0 972 818 A (MERCK PATENT GMBH) 19. Januar 2000 (2000-01-19) Ansprüche ---- | 1,7,8 |
| A | EP 0 648 827 A (MERCK PATENT GMBH) 19. April 1995 (1995-04-19) Seite 3 -Seite 4; Ansprüche; Beispiele ---- | 1-4,7,8 |
| P,A | EP 1 256 617 A (MERCK PATENT GMBH) 13. November 2002 (2002-11-13) Seite 5 -Seite 14; Ansprüche; Beispiel 1 ---- | 1-4,7,8 |
| P,A | HUANG C ET AL: "NEMATIC ANISOTROPIC LIQUID-CRYSTAL GELS-SELF-ASSEMBLED NANOCOMPOSITES WITH HIGH ELECTROMECHANICAL RESPONSE" ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, WILEY INTERSCIENCES, WIENHEIM, DE, Bd. 13, Nr. 7, Juli 2003 (2003-07), Seiten 525-529, XP001164635 ISSN: 1616-301X Abbildung 1 ----- | 1-4 |

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

International Patent Symbol

PCT/JP03/10775

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|---|-------------------------------|-----------------------------------|---------------|-------------------------------|
| WO 9015854 | A | 27-12-1990 | DE | 3919942 A1 | 20-12-1990 |
| | | | WO | 9015854 A1 | 27-12-1990 |
| | | | EP | 0429607 A1 | 05-06-1991 |
| | | | JP | 4500380 T | 23-01-1992 |
| | | | US | 5242616 A | 07-09-1993 |
| DE 4408171 | A | 14-09-1995 | DE | 4408171 A1 | 14-09-1995 |
| | | | CN | 1143973 A | 26-02-1997 |
| | | | DE | 59500986 D1 | 18-12-1997 |
| | | | WO | 9524454 A1 | 14-09-1995 |
| | | | EP | 0749466 A1 | 27-12-1996 |
| | | | JP | 11513360 T | 16-11-1999 |
| | | | US | 5833880 A | 10-11-1998 |
| GB 2280445 | A | 01-02-1995 | JP | 7053961 A | 28-02-1995 |
| | | | US | 5518652 A | 21-05-1996 |
| | | | US | 5720900 A | 24-02-1998 |
| | | | US | 6013197 A | 11-01-2000 |
| WO 0107962 | A | 01-02-2001 | AU | 6695400 A | 13-02-2001 |
| | | | WO | 0107962 A1 | 01-02-2001 |
| | | | EP | 1196815 A1 | 17-04-2002 |
| | | | JP | 2003505739 T | 12-02-2003 |
| WO 9852905 | A | 26-11-1998 | AU | 7227698 A | 11-12-1998 |
| | | | CN | 1257473 T | 21-06-2000 |
| | | | DE | 69820612 D1 | 29-01-2004 |
| | | | EP | 0983225 A1 | 08-03-2000 |
| | | | WO | 9852905 A1 | 26-11-1998 |
| | | | JP | 2001527570 T | 25-12-2001 |
| | | | US | 6395351 B1 | 28-05-2002 |
| EP 0972818 | A | 19-01-2000 | EP | 0972818 A1 | 19-01-2000 |
| | | | DE | 69907579 D1 | 12-06-2003 |
| | | | US | 6183822 B1 | 06-02-2001 |
| EP 0648827 | A | 19-04-1995 | EP | 0648827 A1 | 19-04-1995 |
| | | | DE | 69422256 D1 | 27-01-2000 |
| | | | US | 5622648 A | 22-04-1997 |
| EP 1256617 | A | 13-11-2002 | EP | 1256617 A1 | 13-11-2002 |
| | | | JP | 2003105030 A | 09-04-2003 |
| | | | US | 2003085377 A1 | 08-05-2003 |